

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-115419

⑬ Int. Cl.³
C 08 F 246/00
2/22
// C 08 F 220/38

識別記号

庁内整理番号
6779-4 J
6505-4 J
6779-4 J

⑭ 公開 昭和55年(1980)9月5日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮ 安定な共重合体エマルシヨンの製造法

東京都豊島区西巣鴨1-7-20

⑯ 発明者 清水決明

大宮市東大宮4-22-9

⑰ 特 願 昭54-20788

⑱ 出 願 昭54(1979)2月26日

⑲ 出 願 人 サイデン化学株式会社

⑳ 発 明 者 北林浩

東京都中央区日本橋本町3丁目

浦和市文蔵2011

3番地

㉑ 発 明 者 竹下裕男

明 細 書

1. 発明の名称

安定な共重合体エマルシヨンの製造法

2. 特許請求の範囲

エチレン性不飽和単量体の乳化重合に際し、 β -ヒドロキシエチル- β' -(メタ)アクリロイルオキシエチル(ヘキサヒドロ)フタレート¹の硫酸エステル²のアルカリ金属塩、アンモニウム塩又はアミン塩を共重合性乳化剤としてエチレン性不飽和単量体に対し0.01~10重量%存在せしめ、水性媒体中で乳化共重合させる事と特徴とする安定な共重合体エマルシヨンの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はエチレン性不飽和単量体の水系乳化重合に際し、分子末端に~~硫酸~~^{硫酸127ル}のアルカリ金属塩、アンモニウム塩又はアミン塩を有する(メタ)アクリル酸の誘導体を共重合性乳化剤として用いる共重合体エマルシヨンの製造法に関する。

従来の水性樹脂エマルシヨンは保護コロイド又は乳化剤の使用により安定化を図っている。

この保護コロイド又は乳化剤は樹脂分散物が水中に存

在している時にのみ安定化を図る為止むなく使用しているものであるが、これら保護コロイド又は乳化剤は独立して存在している為乾燥皮膜としての物性上密着性、耐水性に於いてしばしば欠陥を指摘される所である。或いは昨今脱溶剤化の風潮が高まりつつある時に水漬、特にエマルシヨン米塗料、コーティング剤は発泡やピンホール¹の問題が必らずつきまとうのが通常であつた。そこでこれらの問題を解決すべく重合性乳化剤を使用するエマルシヨンが種々提案されている。例えば硫酸塩を多量に使用して安定化を図るもの、或いは特公昭51-44158号のように末端にエチル又はプロピルスルホン酸塩を有するマレイン酸又はイタコン酸エステルを共重合性乳化剤として用い安定化を図るもの、或いは特公昭51-44157号のように水酸基とスルホン酸塩を有するマレイン酸又はイタコン酸エステルを使用するものなどがある。しかしながら共重合性乳化剤といえども使用することにより塗膜中に残留することは避け難くその吸水性、吸水性の影響は通常のアニオン型活性剤を使用したエマルシヨンよりは少ないがその点を考慮する必要がある、その使用量を顔料混和性、機械的安定性を損わない限り極力

(1)

(2)

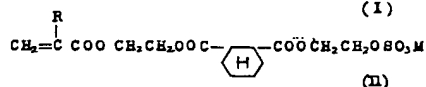
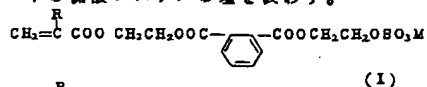
少なくすることは漁獲物性上重要である。即ち乳化力の優れた共重合性乳化剤の必要性は言うまでもない。一般に乳化剤はサルフェート型の方がスルホネート型に比べ乳化力に優れた少量ですむ利点がある。このサルフェート型の親水基を(メタ)アクリレートの構造中に親油基と共に導入し、乳化剤としての構造を具備せしめたものが本発明による共重合性乳化剤である。更に上述のマレイン酸又はイタコン酸エステル系に比べ(メタ)アクリレート系誘導体は重合性にすぐれ最終的に残存する重合性乳化剤が少ないためか起泡性に格段の差がみられ、低気泡化へ更に前進したものと言える。

即ち本発明はエチレン性不飽和単量体の乳化重合に際し、 β -ヒドロキシエチル- β' -(メタ)アクリロイルオキシエチル(ヘキサヒドロ)フタレートの硫酸エステルのアルカリ金属塩、アンモニウム塩又はアミン塩を共重合性乳化剤としてエチレン性不飽和単量体に対し0.01~10重量%存在せしめ、水性媒体中で乳化共重合させる事により安定性にすぐれ、低気泡で密着性のすぐれた水性エマルジョンを提供するものである。

本発明において使用するエチレン性不飽和単量体とし

(3)

により得られる。アルカリ金属としてはナトリウム、カリウムが通常用いられアミン類としては、モノ、ジ、トリアルキルアミン、モノ、ジ、トリエタノールアミン、N,N-ジアルキルエタノールアミン、モルホリン等がある。これら生成物の構造は次式の通りであり、式(I)は β -ヒドロキシエチル- β' -(メタ)アクリロイルオキシエチルフタレート、式(II)は β -ヒドロキシエチル- β' -(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタレートの硫酸エステルの塩を表わす。



(式中Rは水素原子又はメチル基を、Mはアルカリ金属塩、アンモニウム塩又はアミン塩を表わす。)

これ等共重合性乳化剤の使用量はエチレン性不飽和単量体に対し0.01~10重量%、好ましくは0.1~2重量%^(2.0あり、0.01重量%)と乳化重合が困難であり、また10重量%より多く使用すると皮膜の耐水性が悪くなる。

本発明に於ける乳化共重合には通常の水溶性過酸化物

(5)

では、ステレン、 α -メチルステレン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリレート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、クロロブレン、ブタジエン等がある。更に生成エマルジョンの機械的安定性、凍結安定性、原料混和性、造膜性等を改善する目的でカルボキシル基、アミド基等の官能基をもつたエチレン性不飽和単量体の併用も有用である。この様な単量体としては(メタ)アクリル酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド等がある。

また共重合性乳化剤としては β -ヒドロキシエチル- β' -(メタ)アクリロイルオキシエチル(ヘキサヒドロ)フタレートの硫酸エステルのアルカリ金属塩、アンモニウム塩又はアミン塩を使用する。該化合物は β -ヒドロキシエチル- β' -(メタ)アクリロイルオキシエチル(ヘキサヒドロ)フタレートをスルファミン酸、無水硫酸クロルスルホン酸などで硫酸化し、スルファミン酸の場合はアンモニウム塩が生成し、無水硫酸、クロルスルホン酸の場合はその^{スルフェート}化合物を更にアルカリ金属、^{スルフェート}アンモニウム水又はアミン類で中和して水溶性塩にすること

(4)

触媒例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等が使用され、還元剤として酸性亜硫酸ソーダ、ロンガリット等の併用も有効であり、40~85℃の反応温度範囲で収率良く重合が完結出来る。樹脂分散液濃度は25~70%の範囲で、好ましくは40~60%が最適である。

本発明のエマルジョンは塗料、コーティング、接着剤、粘着剤等と多目的に用いられ、乳化剤の移行による経日変化の心配も解消される。

以下その実施例について説明するが部又は多は何れも重量部又は重量%を表わす。

実施例 1

(適下基量及び反応量と何れも反応量)
攪拌機、還流冷却器内に過硫酸カリウム0.5部を含む水200部を注入し、80℃に内温を上げ、80℃になつたら重合性乳化剤として β -ヒドロキシエチル- β' -(メタ)アクリロイルオキシエチルフタレートの硫酸エステルのアンモニウム塩2部を反応器に取り、別にメチルメタクリレート100部、2-エチルヘキシルアクリレート100部及び99%アクリル酸5部の混合モノマーを用意し、該混合モノマーを3時間にわたつて滴下する。滴下終了後

(6)

2時間85℃に昇温し重合反応を完結せしめ冷却する。
 冷却後アンモニア水(25%)を3部添加し、PH 8.5に調整し、
 不揮発分50%, 粘度500 cp, 平均粒子径0.1~0.2 μm
 の機械的安定性並びに顔料混和性に優れたエマルジョン
 を得た。該エマルジョンは低起泡性であり、得られた皮
 膜は耐水性に優れている。

実施例 2

実施例1の重合性乳化剤の代りにβ-ヒドロキシエチ
 ル-β'-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタレ
 ートの硫酸エステルアンモニウム塩を同量用い、以下同
 様に行つた。

生成されたエマルジョンの平均粒子径は0.2 μmで機械
 的安定性の優れたエマルジョンであり、且つ低起泡性で
 金属特に銅板に対する密着にすぐれている。

比較例

乳化剤としてジフェニルオキサリドスルホネート(商
 品名ダウファックス)を用いて実施例1と同様なモノマ
 ー組成物を乳化重合してエマルジョンを得た。

特開昭55-115419(3)

これら実施例1, 2と比較例で得られたエマルジョン
 との泡立ち性試験を行い、次表の如き結果を得た。

試 料	エマルジョンの泡立ち性 [※]
実施例 1	15%
実施例 2	15%
比較例	200%

※ 直径2.8 cmの試験管にエマルジョン10gを取り、水
 10gで希釈し、ゴム栓で密閉し10回振とうする。1
 分以内に泡立ちの高さを測定し、最初の高さの2倍を以
 つて泡立ち性100%とする。

特許出願人

サイデン化学株式会社